

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-256069

(43)Date of publication of application : 13.09.1994

(51)Int.Cl.

C04B 38/00

C04B 38/00

(21)Application number : 05-063466

(71)Applicant : KIKUSUI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 26.02.1993

(72)Inventor : GOTO TETSURO

## (54) CERAMIC POROUS MATERIAL AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a ceramic porous material excellent in the permeation performance of water and air and having the surface smoothness of approximately the primary particle of the ceramic.

CONSTITUTION: A ceramic porous material is characterized by adhering contact points between the particles of coarse ceramic powder having a primary particle average particle diameter of 10-500 $\mu$ m with glass frit or with the glass frit and other fine particulate ceramic powder. The ceramic porous material is produced by calcining a mixture comprising 100 pts.wt. of coarse particle ceramic powder, 1-40 pts.wt. of glass frit, and 0-50 pts.wt. of fine particulate ceramic powder at a calcination temperature which is higher than the melting point of the glass frit and which is lower than the melting point of the coarse particulate ceramic. Thereby, the ceramic porous material having an uniform pore distribution in a simple operation is obtained. The design of the pore diameter is facilitated.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.01.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.08.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256069

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月13日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z			
	3 0 4 Z			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-63466

(22)出願日 平成 5 年(1993) 2 月26日

(71)出願人 000159032

菊水化学工業株式会社

愛知県名古屋市中村区名駅 3 丁目14番16号

東洋ビル

(72)発明者 後藤 鉄郎

岐阜県各務原市松本町二丁目457番地 菊

水化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 セラミック多孔体およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 水、空気の透過性能に優れ、表面の平滑度もセラミックの一次粒子程度であるセラミック多孔体を得る。

【構成】 一次粒子の平均粒径が10～500 $\mu$ mの粗粒セラミック粉の粒子間接点をガラスフリットあるいはガラスフリットと他の微粒セラミック粉により固着したセラミック多孔体。粗粒セラミック粉100重量部に対して、ガラスフリットを1～40重量部、微粒セラミック粉を0～50重量部混合したものを焼成温度をガラスフリットの融点以上かつ粗粒セラミックの融点以下において焼成することにより製造する。

【効果】 簡単な操作により孔分布が均一なセラミック多孔体が得られる。気孔径の設計が容易となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1次粒子の平均粒子径が $10\sim 500\mu\text{m}$ の粗粒セラミック粉の粒子間接点をガラスフリット溶解物により固着させていることを特徴とする多孔質セラミック。

【請求項2】 1次粒子の平均粒子径が $10\sim 500\mu\text{m}$ の粗粒セラミック粉の粒子間接点をガラスフリットおよび粒子径が粗粒セラミック粉の平均粒子径の7%以下にある微粒セラミック粉による少なくともガラスフリットが溶解した混合物により固着されていることを特徴とする多孔質セラミック。

【請求項3】 主たる粗粒セラミック粉が、その平均粒子径を $A\mu\text{m}$ とする時、平均粒子径の $1/2$ より2倍の粒子径を有するものが粗粒セラミック粉中の50重量部以上含むものであり、セラミック粒子間を結合するものとして、粗粒セラミック粉の融点の半分以上の温度で融解する、ガラスフリットおよび粒子径が粗粒セラミック粉の平均粒子径の7%以下にある微粒セラミック粉を、主たるセラミック粉100重量部に対してそれぞれ1~40重量部および0~50重量部添加した上で、適宜量の水、界面活性剤、結合剤とともにスラリーとなし、成形後ガラス成分の融点以上、かつ主たるセラミック粉の融点温度以下において焼成することを特徴とするセラミック多孔体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、連通気孔を有した、空気および水の透過性能に優れ、板状にした時には小型物が平坦に載置可能なセラミック多孔体の製造方法に関する。得られる多孔体は、フィルター、エアーベント、セラミック焼成用セッターとして、食品、機械、窯業、半導体、樹脂、焼結金属用金型の各製造業界において利用される。

## 【0002】

【従来の技術】従来において、多孔セラミックを製造する方法として、1つには内部連通空間を有するスポンジ状有機物発泡体あるいは三次元立体編物の表面にセラミック泥漿を付着させ、これを乾燥し、焼成することがあった。(例えば、特開昭48-81907号、特開昭52-77114号、特公昭63-23156号。)

【0003】また、別の方法としては、セラミック泥漿中に粉殻、おが屑、発泡プラスチック粒体を焼失材として混入させ、これを成形、乾燥させ焼結させる方法、例えば特開平1-239071号があった。もしくは、セラミック成形体を焼成温度を低くして焼成させる方法があった。更に、粒の粗い粒子の隙間を生かして多孔体を製造する方法が、粗粒と微粒をタルクで融着させる発明として、特開昭63-201073号があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来より存在する多孔

体においては、前者の方法では一般にスポンジ状有機質発泡体等を形成しているそれぞれの要素のまわりセラミック泥漿を付着させ、これを焼成していたため、泥漿が入り込み易い形、厚みのものしかできなかった。従って、孔径の大きな、表面が比較的粗なものしかできなかった。そして、機械強度もあまり大きなものとならなかった。

【0005】また、焼失材をセラミック泥漿中に混入させる方法では、焼失材の比重がセラミック粉に比べて小さいために、焼失孔が偏在したり、また多量の焼失材を使用するため、脱脂時間が長くなったり、焼失孔が連通しなかったり、成形も難しいものであった。そして、焼成温度を低くする方法では、気孔径は小さなものしかできず、空気が通過しにくいものしかできなかった。

【0006】本願に似た方法である特開昭63-201073号の発明では、接着剤として働く微粒粒子にタルクを用いている為、焼成温度を高くしないと十分な結合力が得られなかった。また、焼成温度が高い為に、融点の低いセラミック粒子から成る多孔体の製造は不可能であった。

【0007】この発明では、発泡体あるいは編物を多孔体の核とし、焼失材を利用して焼失孔をつくるといった従来からの方法にない、新しい方法により連通気孔を有し、空気および水等の透過能が良く、表面もスポンジ状多孔体に比べ密なものを製造する方法を提供するのである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】この発明では、粒径の揃った球状粒子を並べた時に生じる粒子間の隙間を孔として利用し、粒子同士の接点をタルクに比べ融点の低いガラスフリットまたはガラスフリットと他のセラミック粉により固着するようにしている。

【0009】この発明に用いられる原材料は、主として三つあり、一つは粒径が比較的大きく粒径範囲が揃ったセラミック粉(粗粒セラミック粉と呼ぶ。)、二つ目はガラスフリット、および $10\mu\text{m}$ 以下のセラミック粉(微粒セラミック粉と呼ぶ。)である。

【0010】多孔体の骨格を形成する粗粒セラミック粉の材質としては、アルミナ、窒化硅素、炭化硅素、サイアロン、チタン酸バリウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、窒化ホウ素、窒化チタン、フオルステライト、ステアタイト、ムライト、コージエライト、炭化タングステン、二酸化硅素、モンモリロナイト、カオリン、タルク、セピオライト、アタパルジャイト等が挙げられる。

【0011】そして、このセラミック粉体は平均粒子径において、 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ にあることが必要であり、 $10\mu\text{m}$ 未満では空気透過性能が悪くなり、 $500\mu\text{m}$ を越えると得られる多孔体の表面密度が粗くなる。平均粒子径を求めるためにはおおよそ $100\mu\text{m}$ 以上の

ものについてはフルイ分け法、 $100\mu\text{m}$ 以下のものについては沈降法を利用するのが適当であり、測定量から導く平均径については、長さ平均径、面積平均径、重量平均径、体積平均径等のうち任意の平均径を用いれば良い。

【0012】また、粒径の分布について、平均粒子径が $A\mu\text{m}$ である時、平均粒子径の $1/2$ より2倍の間に分布域にその5割以上が納まることが必要であり、分布があまり広くなると最密充填に近づくことになり、多孔体を得る目的から外れてしまう。

【0013】次に、粗粒セラミック粉体を固着させるガラスフリットについて説明する。ガラスフリットは、一般にほうろう製造用に用いられる非晶質低融点ガラス粉砕物で、市販の製品を用いることでよい。また、ガラスフリットの代わりに主たるセラミックの融解温度の摂氏における $1/2$ 以下の融点をもつセラミック粉を用いることも可能である。

【0014】このガラスフリットは接着剤的に使用されるもので、融点为先のセラミック粉より低く、融解した時に大きめのセラミック粉同士の接点近辺において表面張力が小さくなる形で固着することになる。また、当然のことながら、大きめの粗粒セラミック粉同士の空隙を埋めてしまってもいけないので、その添加量は、多すぎではいけない。主たる粗粒セラミック粉に対する添加割合は、1重量部以上40重量部以下にあるのが良く、1重量部より少ないと焼成後の多孔体の強度が弱くなり、逆に40重量部を越えると多孔体の気孔が小さく、かつ気孔率も小さくなり、空気および水、特に空気の透過能が悪くなる。

【0015】次に、もう一つの原材料である、小さめの微粒セラミック粉には、粗粒セラミック粉の説明部分において述べた組成のものが利用される。但し、このセラミック粉は、先のガラスフリットと同様に大きめのセラミック粉の接着剤の充填材として使用されるものであり、その粒径は粗粒セラミック粉の7%以下にあることが必要であり、好ましくは粗粒セラミック粉の粒径の1%以下でないと結合力が大きくなり、この微粒セラミックの主たるセラミック粉に対する添加割合は、50重量部以下にて用いるのが良い。この割合が大きくなり50重量部を越えると、先のガラスフリットの場合と同様に、多孔体の気孔が小さくなり、空気および水の透過能が悪くなる。

【0016】上記三成分以外に、多孔体を製造するために用いられる原材料としては、スラリー化するための水、増粘剤、分散剤、湿潤剤、消泡剤、レベリング剤、pH調整剤、防腐剤、防黴剤、防凍剤、顔料等を必要に応じて用いる。

【0017】以上述べた原材料より多孔体とするための方法は、水の中に分散剤、湿潤剤、消泡剤を混合させ、これに上記三成分を徐々に混合、混練しスラリー化し、

脱泡したものを成形し、ガラスフリットの融解温度以上、主セラミックの融点温度以下において焼成することである。

【0018】

【作用】大きめの粗粒セラミック粉は、これだけを充填すると粒子間に空隙を生じる。ガラスフリットは、焼成操作により、微粒セラミック粉を骨材ないし充填材としてあるいは単独で、粗粒セラミック粉粒子同士の接点周辺を接着剤的に固着する。

10 【0019】

【実施例】実施例1では、大きめの粗粒セラミック粉に研磨材として利用されるアルミナ、日本研磨材工業(株)製WA#120を100重量部、ガラスフリットには平均粒径 $20\mu\text{m}$ 、日陶産業(株)製F-11のもの5重量部、小さめの微粒セラミック粉には、平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ の住友化学工業(株)製AMS-5を20重量部用い、50重量部の水に湿潤剤と分散剤と消泡剤をそれぞれ1、1、0.2重量部混合し、結合剤としてのアクリル系エマルジョン3重量部をスラリー中に混ぜ練り合わせた。成形前には減圧脱泡し、スリップキャスト(石膏鑄込み)成形により板状の成形体を得た。この成形体を熱風循環乾燥機で乾燥後、電気炉で焼成することにより平均 $40\mu\text{m}$ の細孔径を有するセラミック多孔体を得た。

20 【0020】得られた多孔体の水に対する透過性能を下記方法により測定したところ、約2Darcyであった。また、曲げ強度は、JIS R1601の3点曲げ法では30MPaであった。

30 【0021】透過性能の測定は、多孔体を通して液体が1秒間に透過する容積を $V\text{cm}^3$ とし、多孔体の表面積を $S\text{cm}^2$ 、厚さを $t\text{cm}$ 、水の粘度を $\eta\text{Poise}$ 、多孔体両面の圧力差を $\Delta p\text{kg/cm}^2$ とすると、ダルシの式より下記式1により示される。尚、Dを多孔体材の常数比透過率とする。

【0022】

【式1】

$$V = \frac{D \cdot S}{\eta \cdot t} \Delta p$$

【0023】また、Dの単位は、式2により示される。

40 【0024】

【式2】

$$1\text{Darcy} = \frac{\text{cm}^3 / \text{sec} \cdot \text{cm} \cdot \text{Poise}}{\text{cm}^2 \cdot \text{kg} / \text{cm}^2}$$

50 【0025】次に、この5mm厚の板状多孔体をセラミック部品の(脱脂)焼成用セッターに供した。セラミック部品は誘電体であり、焼成温度は $1350^\circ\text{C}$ 、保持2時間半とした。この発明の多孔体は焼成時に孔が消滅することなく焼成時に被焼成物からの脱脂分解ガスを底面からも逃すことができ、問題のない製品が得られた。このセッターとしての焼成操作後における水の透過性能

は約2 Darcyであった。

#### 【0026】比較例1

従来よりあるスポンジ状骨格を有するセラミックフォーム、黒崎窯業(株)製、品番#13、アルミナ98%から成るセラミック多孔体の諸物性を測定したところ、水の透過性能は5 Darcyであり、板状体の曲げ強度は4.5 Mpaであった。また、焼成用のセッターとして用いるには、孔の大きさが大きく、セラミック部品が落ち込み不適当であった。

#### 【0027】比較例2

従来よりある焼成温度を低くしたアルミナ製の多孔体について、実施例1、比較例1と同様に水の透過性能および

曲げ強度を測定した。測定結果は、それぞれ水の透過性能は、0.1 Darcy、曲げ強度は85 Mpaであった。この多孔体では、焼成用セッターに用いた場合、細孔径と空隙率が小さく、分解ガスの抜けの悪い部分が生じ、焼成した製品の中にソリ、歪みが生じたものが発生した。

#### 【0028】実施例2～4および比較例3～7

比較例3以下については下記の表1に示す原材料よりセラミックスラリーを作成し、実施例1と同様の焼成方法により多孔体を得た。

#### 【0029】

#### 【表1】

	実施 例2	実施 例3	実施 例4	比較 例3	比較 例4	比較 例5	比較 例6	比較 例7
セラミック粉A	100							
セラミック粉B		50	100	50	100	100	100	100
セラミック粉C				50				
セラミック粉D		50						
セラミック粉E	20	20	2	20	20	20	20	100
ガラスフリットA	5	5	5	5		50	0.5	5
ガラスフリットB					5			
水	50	50	50	50	50	50	50	50
湿潤剤・分散剤	2	2	2	2	2	2	2	2
結合剤	3	3	3	3	3	3	3	3
消泡剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
増粘剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0030】尚、セラミック粉Aは、平均粒径40  $\mu$ m、80  $\mu$ m～30  $\mu$ mまでに70重量%を含有し、15  $\mu$ m未満3重量%120  $\mu$ m以上の粒子のないアルミナ粉体である。セラミック粉Bは、平均粒径90  $\mu$ m、125  $\mu$ m～80  $\mu$ mまでに70重量%を含有し、65  $\mu$ m未満3重量%177  $\mu$ m以上の粒子のないアルミナ粉体である。また、セラミック粉Cは、平均粒径470  $\mu$ m、600  $\mu$ m～400  $\mu$ mまでに70重量%を含有し、350  $\mu$ m未満3重量%840  $\mu$ m以上の粒子のないアルミナ粉体である。同様にセラミック粉Dは、平均

※量%を含有し、125  $\mu$ m未満3重量%300  $\mu$ m以上の粒子のないアルミナ粉体である。セラミック粉Eは、平均粒径0.4  $\mu$ m、昭和電工製AL-160SG-1アルミナ粉体である。ガラスフリットAは、融点が800℃であり、ガラスフリットBは、融点が1200℃のものである。

【0031】実施例2から比較例7までの試料による焼成物の諸物性を下記表2に記した。

#### 【0032】

#### 【表2】

	実施 例2	実施 例3	実施 例4	比較 例3	比較 例4	比較 例5	比較 例6	比較 例7
水透過率	0.5	1.5	2.1	0.1	0.1	0.01	2.3	0.04
曲げ強度	39	21	7	17	20	68	3	48

尚、それぞれの性能を示す単位は、DarcyおよびMpaである。

【0033】これらの試験結果からも分かるように、骨

格となるセラミック粉の粒径がある範囲にあり、接着剤的に働くガラスフリット、セラミック粉が粒径ないし重量割合において、所定の範囲内にあれば、ガラスフリッ

トのみが融解する温度にて焼成された多孔体は、水および空気の透過能に優れ、曲げ強度もフィルターとして十分な強度を有すようになる。また、焼成用セッターとして利用した時も、被焼成物の底面からの分解ガス透過も可能であり、焼成後も小さめのセラミック粉が接着剤的に働き、多孔体として繰り返しの使用に耐える。 \*

\*【0034】

【発明の効果】この発明によれば、簡単な操作により、孔分布が均一な多孔体が得られる。この発明の方法では気孔径の設計が容易であり、空気も水も透過可能な、従来から存在する二種類の多孔体の中間的な性状値を有するものが得られる。

---

【手続補正書】

【提出日】平成5年10月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】多孔体の骨格を形成する粗粒セラミック粉

の材質としては、アルミナ、窒化硅素、炭化硅素、サイアロン、チタン酸バリウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、窒化ホウ素、窒化チタン、フオルステライト、ステアタイト、ムライト、コージイエライト、炭化タングステン、二酸化硅素、モンモリロナイト、カオリン、タルク、セピオライト、アタパルジャイト等が挙げられる。